



The Patent Office

1172

vacuum lithography; thin membranes for electro-medical applications; electrets. Process avoids cleavage of H or F atoms or results in stabilisation due to removal of low mol. polymers, etc.; (1) have better chemical stability.

1/1

ABEQ EP 132686 B UPAB: 930925

A process for the production of ***plasma*** polymerized layers (on a substrate) from monomeric hydrocarbons and/or fluorocarbons by means of a high-frequency low-pressure glow discharge, characterized in that after its production, the ***plasma*** polymer is subjected to an annealing step in the absence of air, in an atmosphere of hydrocarbon and/or fluorocarbon monomers at temperatures of between 100 and 450 deg.C for a period of 1 to 10 hours.

ABEQ US 5089290 A UPAB: 930925

Generation of polymer layers on substrate comprises (1) glow discharging monomers selected from hydrocarbons, fluorocarbons and mixts. of hydrocarbons and fluorocarbons at high frequency and low pressure to form polymer layers on substrate; and (2) annealing the polymer layers in atmos. comprising at least one hydrocarbon and/or fluorocarbon monomer and in the absence of air at 100-450 deg.C for 1-10 hrs.

ADVANTAGE - Method is provided for generating glow polymerisate layers in such a manner that chemically stable prods. are obtd.

LS ANSWER 4 OF 6 WPIDS COPYRIGHT 1997 DERWENT INFORMATION LTD

ACCESSION NUMBER: 82-73505E [35] WPIDS

TITLE: Forming smooth coat on substrate - by ***plasma*** polymerisation of alkyl or ***fluoroalkyl*** (meth)acrylate onto substrate.

DERWENT CLASS: A14 A32 K05

PATENT ASSIGNEE(S): (DAIK) DAIKIN KOGYO KK

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO KIND DATE WEEK LA PG

JP 57119906 A 830726 (8335)* 5
JP 02011606 B 900315 (9015)

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO KIND APPLICATION DATE

JP 02011606 B JP 81-6773 810119

PRIORITY APPLN. INFO: JP 81-6773 810119

AN 82-73505E [35] WPIDS

AB JP57119906 A UPAB: 930915

Method comprises ***plasma*** polymerisation of alkyl(metal) acrylates or ***fluoroalkyl*** (meta)acrylates onto a substrate. The process enables rather thick (30-100 microns) coat of high smoothness (0.1 microns) and of uniform thickness to be formed on the substrate rapidly (5 microns/hr.). The coat is useful as an ablator shell in a fuel particle for nuclear fusion.

The alkyl(meth)acrylates are e.g. methyl-, ethyl-, n-butyl-, isobutyl-, dodecyl-, n-octyl-, 2-chloromethyl- or phenylacrylate, methyl alpha-chloroacrylate, methyl-, ethyl- or butyl metacrylate, or ethyl alpha-ethylacrylate. The ***fluoroalkyl***

(meth)acrylate used may be e.g. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, R is $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ (n is 2-5), $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{mCF}(\text{CF}_3)_2$ (N: 1-5) or $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{mF}$ (n is 1-10). The ***plasma*** polymerisation on a substrate is performed under reduced pressure in gas mixt. contg. inert gas (e.g. argon or krypton) activated by glow discharge.

LS ANSWER 5 OF 6 WPIDS COPYRIGHT 1997 DERWENT INFORMATION LTD

ACCESSION NUMBER: 82-33414E [17] WPIDS

TITLE: Glow discharge polymerisation of

(11) Patent Application No. 57-119906

(12) Patent Application (A)

(19) Japanese Patent Agency (JP)

(43) Application published 26 July 1982

(51) Int. Cl.³

C 08 F 120/10

C 08 F 2/52

Identifier

Internal classification

7308-4 J

7102-4 J

Number of inventions: 1

Application for inspection: not applied for
(5 pages in total)

(54) A method of forming smooth coatings on substrates

(21) Application No. 56-6773

(22) Date of filing: 19 January 1981

(72) Inventor: Chiyoe YAMANAKA

(72) Inventor: Masayuki IEDA

(72) Inventor: Shintaro ISHIBASHI

(72) Inventor: Shinjo MORITA

(72) Inventor: Tsuneo FUJII

(71) Applicants: Daikin Industries

(74) Agents: Muneta ASAHINA Patent Attorneys

Specification

1. Description of invention

A method of forming smooth coatings on substrates.

2. Scope of patent application

A method of forming smooth coatings on substrates characterised by the fact that alkyl(meth)acrylate or fluoroalkyl(meth)acrylate are polymerised on substrates by plasma polymerisation.

3. Detailed explanation of invention

The invention relates to a method of forming smooth coatings on substrates. Specifically, it relates to a method of producing such coatings by plasma polymerisation.

Various methods of applying coatings to substrates are already known, including methods of forming such coatings by plasma polymerisation. Nevertheless, it is extremely difficult to produce smooth coatings, especially on non-planar substrates, such as textiles, spheres, cylinders and other intricately shaped substrates and a fairly long time was required to produce such coatings. In nuclear fusion, for example, there have recently been rapid developments in inertial-confinement fusion and in particular, nuclear fusion reactions are being achieved using laser radiation, electron beams and ion beams as energy drivers. In nuclear fusion small spheres containing deuterium and tritium fuel sealed in a glass and gold pusher (a spherical shell container) are bombarded with laser energy and compressed to ultrahigh densities of 10^{26} ions/cm³, i.e., ten thousand times the solid fuel density of 10^{22} ions/cm³ and can reach temperatures of a billion degrees. The compression may be considered to be "ejection-type compression", as compared with explosive compression where the pusher is converted into plasma by the laser radiation and the compression uses the shock forces of the plasma. In the first case, the shell comprising the pusher encasing the fuel is made of a high-density material, the entire structure is heated uniformly within a short time by x-ray radiation and fast electrons produced by the laser energy, reducing its thickness, and it is doubtful whether ultrahigh density compression can be achieved since the increase in temperature is appreciable compared with the density. In the second case, the fuel shells have a thick layer of low-density material applied to the outside of the fuel and under laser irradiation the fuel is compressed by the rocket action of the plasma ejected outwards. Various designs of fuel shells have been developed on an experimental scale. Examples include vacuum-cored, solid fuel (solidifying at low temperatures) shells, high-Z shells, low-density shells, external pusher shells, and ablator shells and there are external pusher shells formed of layers of varying density. In high-Z shells, highly charged electrons are shielded by a heat shield layer and x-rays are absorbed whereas in low-density shells fast electrons are shielded electrostatically and when the ablator shell undergoes laser irradiation and is

converted into plasma, the thermal effect on the fuel shell is reduced and an effective plasma compression effect can be achieved.

The ablator shells used here (low-Z shells) are produced by known methods of obtaining tetrafluoroethylene or trans-2-butene polymer coatings by plasma polymerisation. Since these ablator shells must be converted uniformly into plasma, they must have a uniform thickness of approximately 50-100 μm with a surface smoothness of 0.1 μm . In order to meet these requirements, the rate of formation of said polymer coatings must be less than 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. High-speed methods of forming coatings are known, such as a method of forming coatings which meet these requirements at a rate of approximately 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ by thermal polymerisation of parylene. However, thermal polymerisation is not desirable because heating above 100°C must be avoided.

The aim of the present invention is to propose a method of producing smooth, comparatively thick coatings of uniform thickness which satisfy the afore-mentioned requirements and are formed by plasma polymerisation at a faster speed than those produced by conventional techniques.

The aforesaid aim is satisfied by plasma polymerisation of alkyl(meth)acrylate or fluoroalkyl(meth)acrylate on substrates. In this specification (meth)acrylate denotes either methacrylate or acrylate.

According to the invention an extremely smooth, comparatively thick coating of uniform thickness can be produced on a substrate in a short time. Specifically a coating having a uniform thickness of 30-100 μm and a smoothness of 0.1 μm can be produced at a rate of 6 $\mu\text{m}/\text{h}$.

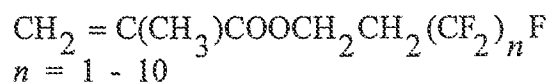
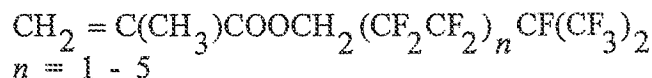
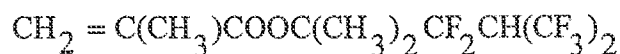
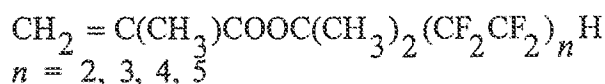
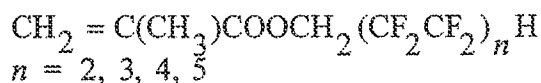
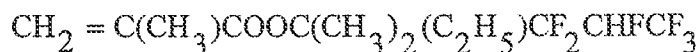
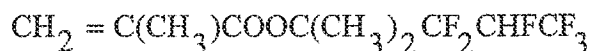
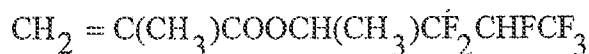
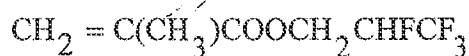
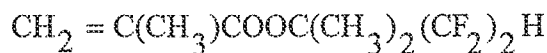
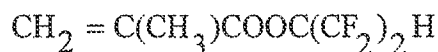
The alkyl(meth)acrylate used in the present invention should combine straight-chain, branched-chain or cyclic alkyl groups with 1-20 carbons and (meth)acrylate groups. The number of carbons in the alkyl groups should preferably be between 1 and 12, with between 1 and 6 being the most desirable. Examples of the alkyl(meth)acrylates used in the present invention include methylacrylate, ethylacrylate, n-butylacrylate, isobutylacrylate, dodecylacrylate, n-octylacrylate, 2-chlor-ethylacrylate, phenylacrylate, methyl α -chloracrylate, methylmethacrylate, ethylmethacrylate, butylmethacrylate and ethyl α -ethylacrylate.

The fluoroalkyl(meth)acrylate used in the present invention should contain (meth)acrylate groups and alkyl groups where the hydrogen has been partially or completely replaced by fluorine except for the hydrogen attached to carbons being links in straight-chain, branched-chain or cyclic alkyl groups containing 1-20 carbons. The number of carbons in the fluoroalkyl groups should preferably be 1-12 with 1-6 being the most preferable. An example of a fluoroalkyl(meth)acrylate used in the present invention is given by the formula:



where R_f is a straight-chain or branched-chain perfluoroalkyl group with 1-15 carbons or a group containing at least one fluorine atom and in which more than one fluorine atom has been replaced by a hydrogen atom, R^1 is a hydrogen atom or a methyl group and R^2 is a divalent hydrocarbon residue group. The number of carbon atoms in the R_f group is between 1 and 15 and preferably between 1 and 10, and the number of fluorine atoms should be at least one and preferably at least half the sum of carbon atoms in the R^2 group and the number of carbon atoms in the R_f group. Since the R^2 group links the R_f group with the acrylate or methacrylate group, the number of carbon atoms should be between 1 and 10 and preferably between 1 and 5, although this is not critical.

Examples of fluoroalkyl (meth)acrylates used in the invention are given as follows:



The boiling points of the alkyl(meth)acrylates or fluoroalkyl(meth)acrylates should preferably be below 400°C at atmospheric pressure or below 70°C at 40 Torr.

The plasma polymerisation of alkyl(meth)acrylate or fluoroalkyl(meth)acrylate on a substrate is then carried out by placing the substrate in a stream of low-pressure gas mixture comprising alkyl(meth)acrylate or fluoroalkyl(meth)acrylate and a rare gas and exciting a glow discharge in the vicinity or by placing the substrate in a stream of low-pressure gas mixture comprising alkyl(meth)acrylate or fluoroalkyl(meth)acrylate and a rare gas after this has been excited by a glow discharge (afterglow method).

The rare gas can be helium, neon, argon, krypton or xenon with argon and krypton being preferable.

The glow discharge is ignited by positioning two parallel plate electrodes inside the reaction tube or by placing an induction coil outside the reaction tube and applying an rf voltage or an rf current. Whichever type of discharge is ignited and whether the substrate is positioned inside the discharge zone or the afterglow method is used, the temperature should be 0-200°C, the pressure should be between 10 and 10^{-4} Torr, and preferably between 1 and 10^{-2} Torr, the rare gas flux should be between 0.1 and 100 $\text{cm}^3\text{STP/min}$ and the monomer flux, such as alkylacrylate should be between 0.5% and 50% of the rare gas flux and it is particularly desirable for this flux to be between 1% and 20%. The glow discharge should be initiated in an rf electric field at a frequency of 0.1-100 MHz and the discharge power should be between 1 and 500 W. The substrate may be spherical, flat or intricately shaped and should be made of solid materials such as metal, glass or textiles.

In the plasma polymerisation device the reaction tube should be heated so that polymer does not form on the walls of the tube and the electrodes should also be cooled as in the following example of embodiment.

In this plasma polymerisation method, after polymerisation has taken place for a fixed time, rare gas is passed through the reaction tube either by itself or together with the monomer, stopping the discharge at a fixed time. By thus preventing the formation of polymers in the gas phase, this is an effective method of maintaining a smooth surface.

By incorporating elements such as chlorine, bromine, gold, thallium, silver, and copper in the coatings as derivatives in a form where these elements have combined in the form of salts or complexes (metal elements) or replace part of the aforementioned monomers (chlorine or bromine), this can be used as a diagnostic technique for nuclear fusion. This can be observed as a result of the production of x-rays when plasma is formed by the laser irradiation. Other diagnostic techniques such as metal evaporation during plasma polymerisation can be carried out using metals such as gold and monomers containing chlorine or bromine such as p-chlorostyrene, vinyl chloride, p-chloroacrylanilide and vinylidenechloride can be specially introduced during plasma polymerisation.

Examples of embodiment of this method of forming coatings according to the invention are given, although the invention is not confined to these.

Example of Embodiment No. 1

Polymerisation was carried out using the plasma polymerisation device whose main components are shown in the diagram. The main components of this device in order from the end are an argon inlet, a monomer inlet, a polytetrafluoroethylene insert (1) positioned inside the device, electrodes (2) positioned internally, a polytetrafluoroethylene insert (3) positioned internally and a glass tube (4) having at the other end an outlet connected to a vacuum pump via a liquid nitrogen trap.

The electrodes comprise two parallel copper plates (15.4 cm long, 6.5 cm wide and 3.5 cm apart) positioned inside the aforesaid glass tube (8 cm internal diameter) with a thin glass tube 200 μm in diameter positioned longitudinally on the centre line between the electrodes. The electrodes were water-cooled by forming a semicylindrical chamber such that water flows in the gap between the electrodes and the walls and not between the electrodes.

After the inside of the glass tube had reached a vacuum of 0.05 Torr, and argon was passed through at a rate of 2.8 $\text{cm}^3\text{STP}/\text{min}$ and at approximately 0.45 Torr, plasma polymerisation was carried out under the following conditions while the monomer was flowing

Electrode temperature	19°C
Argon flux	2.8 $\text{cm}^3\text{STP}/\text{min}$
Monomer flux (2,2,3,4,4-hexafluorobutylmethacrylate)	0.3 $\text{cm}^3\text{STP}/\text{min}$
Gas pressure	0.5 Torr

Discharge power	7 W
Discharge frequency	13.56 MHz

Discharge time	420 min
----------------	---------

After the plasma polymerisation process, the thin glass tube was removed, and as a result of an electron microscope examination and metal evaporation (gold), it was found that a cylindrical polymer of 285 μm external diameter had formed around the thin glass tube at the centre. The external roughness was less than 0.1 μm and the coating rate was approximately 6 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Example of Embodiment No. 2

As in the example of embodiment No. 1, plasma polymerisation was carried out with the substrate positioned at the centre of the electrodes as follows.

The substrate was a 200 μm glass sphere (Tokyo Shibaura Denki, BG705) araldited to the end of a thin glass tube having an external diameter of 70 μm . The glass sphere had a smooth surface of 285 μm external diameter formed by the polymer coating with a roughness of less than 0.1 μm and a uniform coating 40 μm thick had formed around the thin glass tube. The coating rate was approximately 6 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Example of Embodiment No. 3

Apart from using methylmethacrylate as the monomer, the plasma polymerisation was carried out as in example of embodiment No. 1. A cylindrical polymer of 275 μm external diameter formed around the thin glass tube. The external roughness was 0.1 μm and the coating rate was approximately 5.5 $\mu\text{m}/\text{h}$.

4. Detailed Explanation of Figures

The diagram shows a schematic of the main components of the plasma polymerisation device used in the method according to the invention.

Figure captions:

- (1) and (3): polytetrafluoroethylene inserts
- (2): electrodes
- (4): glass tube.

Applicants: Daikin Industries

Agents: Muneta ASAHINA Patent Attorneys

(NB: the appended corrections have been incorporated in the text).

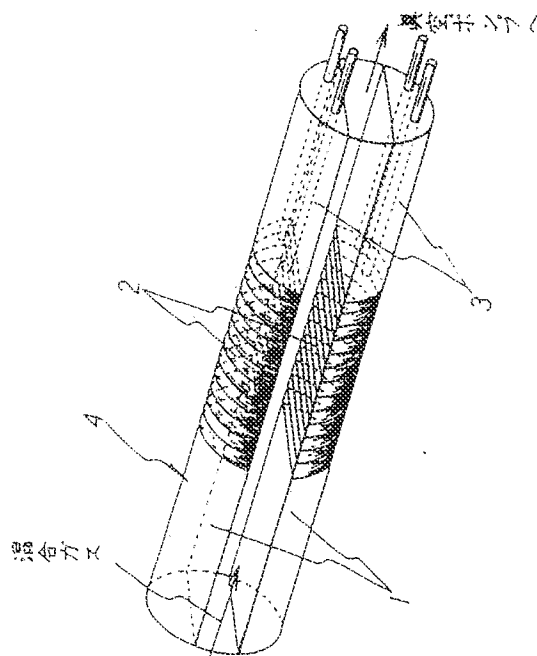
external diameter formed around the thin glass tube. The external roughness was $0.1\text{ }\mu\text{m}$ and the coating rate was approximately $5.5\text{ }\mu\text{m/h}$.

4. Detailed Explanation of Figures

The diagram shows a schematic of the main components of the plasma polymerisation device used in the method according to the invention.

Figure captions:

- (1) and (3): polytetrafluoroethylene inserts
- (2): electrodes
- (4): glass tube.



Applicants: Daikin Industries

Agents: Muneta ASAHINA Patent Attorneys

(NB: the appended corrections have been incorporated in the text).

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—119906

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 120/10
// C 08 F 2/52

識別記号

庁内整理番号
7308—4 J
7102—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982) 7月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 基体上に平滑な被膜を形成する方法

⑯ 特 願 昭56—6773
⑰ 出 願 昭56(1981) 1月19日
⑱ 発 明 者 山中千代衛
芦屋市西山町23
⑲ 発 明 者 家田正之
名古屋市天白区天白町島田西寄
鷺918の2
⑳ 発 明 者 石橋新太郎

名古屋市昭和区滝子町21の8
㉑ 発 明 者 森田慎三
名古屋市天白区天白町平針神田
297
㉒ 発 明 者 藤井恒男
吹田市青山台1の3
㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル
㉔ 代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

基体上に平滑な被膜を形成する方法

2 特許請求の範囲

1 基体上でアルキル(メタ)アクリレートまたはフルオロアルキル(メタ)アクリレートをプラズマ重合することを特徴とする基体上に平滑な被膜を形成する方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、基体上に平滑な被膜を形成する方法に関する。とくにプラズマ重合により形成する方法に関する。

従来、基体上に被膜を形成する方法は、種々知られており、プラズマ重合により形成する方法も知られている。しかしながら、平滑な被膜を形成することは、とくに平面でない基体、たとえば繊維状や球状体や円柱状体その他複雑な

形の基体上に形成することは困難であり、またそれを形成するのにかなり長時間を要するものであった。たとえば、核融合では、近時、慣性閉じ込め核融合が急速に開発され、とくにレーザー光線、電子ビーム、イオンビームをエネルギードライバーとして用いる核融合反応が実現されつつある。この核融合では、デユトリウムとトリチウムからなる燃料をガラスや金のプッシャー(球殻状の容器)に封じた小球にレーザー光線を周囲からあてて固体燃料密度 10^{22} イオン/cm³の1万倍すなわち 10^{23} イオン/cm³の超高密度に圧縮して1億度の温度を達成しようとするものである。圧縮のためには、プッシャーをレーザー光線によりプラズマ化してこのプラズマの衝撃力を利用する「爆発型の圧縮」に対し、「噴出型の圧縮」が考えられている。前者では、燃料を包むプッシャーとなる殻を比重の大きな物質とし、厚さを薄くして、レーザーからのエネルギーをX線輻射や高速電子によつて短時間に全体を一緒に加熱するもので、密度より温度の上昇が著

しくなつて超高密度の圧縮がおぼつかない。後者では、燃料の外側をさらに低密度の物質層で厚く覆つた燃料小球を用い、レーザー照射を加えて、外方へ噴出するプラズマのロケット作用で燃料を圧縮する。実験のスケールにつれて種々の構造の燃料小球が開発されている。一例を挙げると、中心から真空、固体燃料（低密度にして固化されている）殻、高原子番号物質殻、低密度物質殻、外部ブッシャー殻、アブレーター殻からなり、外部ブッシャー殻は種々の密度の層からなる。これらのうち、高原子番号物質殻は、熱遮断層で大きな電荷で電子を遮断し、かつX線輻射を吸収し、低密度物質殻は、高速電子を静電的に遮蔽して、アブレーター殻がレーザー照射を受けてプラズマ化したとき、燃料殻への熱効果を低減し、プラズマ化の圧縮効果が効果的に伝達するということである。

ここに使用するアブレーター殻（低原子番号物質殻）は、これまでプラズマ重合によりテトラフルオロエチレンまたはトランス-2-ブテ

(3)

り。

これによりきわめて平滑で厚さの一樣な比較的厚い被膜を短時間で基体上に形成することができる。具体的には、 $0.1\mu\text{m}$ の平滑度を有する厚さの一樣な $50\sim 100\mu\text{m}$ の被膜を $6\mu\text{m/hr}$ で形成することができる。

本発明において用いるアルキル（メタ）アクリレートは、炭素数1～20個の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基と（メタ）アクリレート基とが結合したものがよい。好ましくはアルキル基の炭素数が1～12個、もつとも好ましくはアルキル基の炭素数が1～6個のものである。本発明において用いるアルキル（メタ）アクリレートを例示すれば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノ-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ノ-オクチル、アクリル酸2-クロル-エチル、アクリル酸フェニル、ノ-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、ノ-エチ

(5)

ルの重合体被膜として形成する方法が知られている。このアブレーター殻は、均一にプラズマ化される必要があるため、約 $50\sim 100\mu\text{m}$ の一樣な厚さで表面の平滑度が $0.1\mu\text{m}$ のものが要求される。この要求に応じるため、前記重合被膜の形成には、その形成速度を $1\mu\text{m/hr}$ 以下としなければならぬとされている。被膜形成速度が大きい方法としては、ポリレンを熱重合して約 $5\mu\text{m/hr}$ の速度で前記要求に応ずる被膜を形成する方法が知られている。しかし100%以上の加熱は禁じられるので、熱重合は好ましくない。

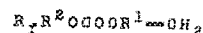
本発明の目的は、前記要求に応ずる平滑で一樣な厚さの比較的厚い被膜をプラズマ重合により、従来より大きな形成速度で形成する方法を提供することにある。

前記目的は、基体上でアルキル（メタ）アクリレートまたはフルオロアルキル（メタ）アクリレートをプラズマ重合することにより達成される。本明細書において（メタ）アクリレートとは、メタクリレートまたはアクリレートをい

(6)

ルアクリル酸エチルなどである。

本発明において用いるフルオロアルキル（メタ）アクリレートは、炭素数1～20個の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基において、結合手を有する炭素に結合する水素を除く水素が一部または全部フッ素により置換されたアルキル基と（メタ）アクリレート基とが結合したものがよい。好ましくはフルオロアルキル基の炭素数が1～12個、もつとも好ましくはフルオロアルキル基の炭素数が1～6個のものである。本発明において用いるフルオロアルキル（メタ）アクリレートを例示すれば、式：



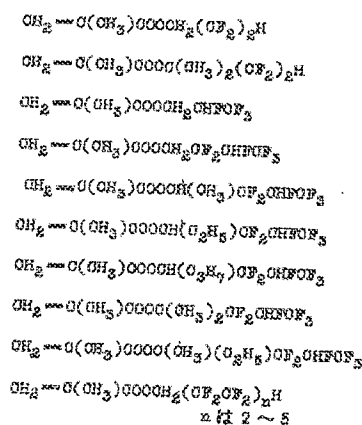
（式中、 R_1 は炭素数1～15個の直鎖状または分岐鎖状のパーフルオロアルキル基またはこれのフッ素原子1個以上が水素原子によつて置換されかつ少なくともフッ素原子1個を有する基、 R^2 は水素原子またはメチル基および R^2 は2価の炭化水素残基を示す）

で示されるものがよい。 R_1 基は、炭素原子数が

(6)

1~15個好ましくは1~10個であり、フッ素原子数が少なくとも1個、好ましくは、 R_2 基の炭素原子数との和の少なくとも1/2である。 R_2 基は、アクリレート基またはメタクリレート基と R_2 基とを連結するためのものであり、その炭素原子数は、1~10個なかんづく1~5個が好ましいが、臨界的なものではない。

本発明において用いられるフルオロアルキル(メタ)アクリレートとをさらに具体的に例示すると、



(7)

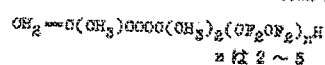
基体をおく(アフターグロー法)かすることにより行なう。

不活性ガスには、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンを使用することができ、好ましくは、アルゴンおよびクリプトンである。

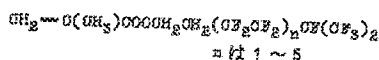
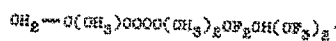
グロー放電を行なうには、反応管内に2枚の平行平板電極を置いてまたは反応管外に誘導コイルを置いて高周波電圧または高周波電流をかけて行なう。いずれの放電を行なうにしても、また放電域内に基体を置くかアフターグロー法で行なうにしても、温度0~200℃、圧力 10^{-4} Torr、好ましくは $1 \sim 10^{-2}$ Torrで行ない、不活性ガスの流量は、0.1~100 cm³ STP/minで、アルキルアクリレートなどのモノマーの流量は不活性ガス流量の0.5~50%の割合で、とくに1~20%の割合で供給するのが好ましい。またグロー放電は、0.1~100 MHzの高周波電界下1~500 Wの放電電力で行なうのが好ましい。

基体は、その形状は球状、平板、繊維状などを

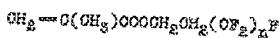
(9)



nは2~5



nは1~5



nは1~10

である。

また、好ましいアルキル(メタ)アクリレートまたはフルオロアルキル(メタ)アクリレートは、沸点が大気圧で400℃以下または40 Torrで70℃以下のものである。

しかして、基体上でアルキル(メタ)アクリレートまたはフルオロアルキル(メタ)アクリレートをプラズマ重合するには、アルキル(メタ)アクリレートまたはフルオロアルキル(メタ)アクリレートと不活性気体との低圧混合気体の気流中に基体を置いてその周囲でグロー放電により励起された不活性気体とアルキル(メタ)アクリレートまたはフルオロアルキル(メタ)アクリレートとの低圧混合気体の気流中に

(8)

問わず、その材質は金属、ガラス、樹脂など固体であればよい。

プラズマ重合装置については、反応管は管壁に重合体が形成されないようにするため冷却することも好ましく、電極も後述の実施例で示すように冷却するのが好ましい。

またプラズマ重合方法として、一定時間重合したのち、一定時間放電をとめて不活性ガスだけまたはモノマーとともに反応管内を流通させて、気相で重合体の形成を防止するのが形成表面の平滑性を保つために有効な方法である。

また塩素、シウ素、金、タリウム、銀、銅などで前記モノマーの一部を置換(塩素またはシウ素のばあい)またはこれらの元素を結合した形(金属元素のばあい、塩または錯体の形)の誘導体として被膜にこれらの元素を入れて、核融合時のダイアグノシスの手段とすることができる。このばあいには、レーザー光線によるプラズマ化時のエ線の発生により観察することができる。ダイアグノシスのためには、このほか

金などの金属では、金属蒸着をプラズマ重合間に行なうなどの手段があり、また別途ポークロロステレン、塩化ビニル、ポークロロアクリルアニリド、ビニリデンクロライドなどの塩素またはシウ素を含有するモノマーをプラズマ重合して入れることもできる。



01

ガラス管内を真空(0.05 Torr)に引き、アルゴンを $2.8\text{cm}^3\text{STP/min}$ および約0.45 Torrで流しながら、つぎの条件でプラズマ重合を行なつた。

電極温度	19°C
アルゴン流量	$2.8\text{cm}^3\text{STP/min}$
モノマー(2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)流量	$0.5\text{cm}^3\text{STP/min}$
ガス圧	0.5 Torr
放電電力	7 ワット
放電周波数	13.56 MHz
放電時間	420min

プラズマ重合後ガラス細管を取り出し、金属蒸着(金)して電子顕微鏡で観察した結果、ガラス細管の中央では、外径 $285\mu\text{m}$ の内筒状の重合体がガラス細管を中心に形成されていた。外周の凹凸は $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、被覆速度は約 $6\mu\text{m/hr}$ であつた。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、つぎに示す基体を種

つぎに本発明の被膜形成方法の実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例 1

その主要部を図面に示すプラズマ重合装置を用いて重合を行なつた。該装置は、一端から順にアルゴン供給口、モノマー供給口、内部に設置したポリテトラフルオロエチレン製挿入体(1)、内部に設置した電極(2)、内部に設置したポリテトラフルオロエチレン製挿入体(3)、他端に液体窒素トラップを通過して真空ポンプにつながる排気口を備えつけたガラス管(4)を主要部とするものである。

電極は、2枚の銅製平行平板電極(長さ 15.4cm 、幅 4.5cm 、間隔 3.5cm)であり、これを前記ガラス管(内径 8cm)内に前記のとおり設置し、直径 $200\mu\text{m}$ のガラス細管を電極間空間の長さ方向の中心線に設置した。電極は、それぞれ極間でないガラス管壁とでなす空間に水を通せるようにカマボコ型槽をなして、水により冷却した。

02

間の中央においてプラズマ重合を行なつた。

基体としては、 $200\mu\text{m}$ のガラス球(東京電気(株)製、0B705)を外径 $70\mu\text{m}$ のガラス細管の先端にアラルダイトで接合したものを用いた。ガラス球には、重合体の被膜が形成された直径 $285\mu\text{m}$ の表面が平滑で凹凸が $0.1\mu\text{m}$ 以下の球が形成され、ガラス細管の周面に厚さ $40\mu\text{m}$ の一枚な被膜が形成されていた。被覆速度は約 $6\mu\text{m/hr}$ であつた。

実施例 3

モノマーとしてメチルメタクリレートを用いたほかは実施例 1 と同様にして、プラズマ重合を行なつた。外径 $275\mu\text{m}$ の円筒状の重合体がガラス細管を中心に形成されていた。外周の凹凸は $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、被覆速度は約 $5.5\mu\text{m/hr}$ であつた。

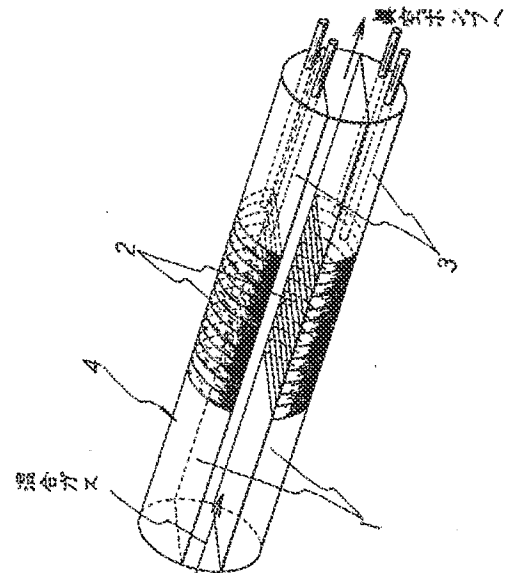
4 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法に用いるプラズマ重合装置の主要部の概略図である。

03

04

- (1)、(3) : ポリテトラフルオロエチレン製挿入体
(2) : 電 極
(4) : ガラス管



特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 朝 日 奈 宗

59

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 56 年 6 月 25 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1 事 件 の 表 示

昭和 56 年特許願第 6773 号

2 発 明 の 名 称

基体上に平滑な被膜を形成する方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区梅田1丁目12番39号
名 称 (286) ダイキン工業株式会社
代表者 山 田 徳

4 代 理 人 〒540

住 所 大阪市東区京橋3丁目60番地 北川ビル

氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 奈 宗

電話 (06) 943 - 8922 (代)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の7頁3行の「原子数との和」を「原子数と H^2 基の炭素原子数の和」と補正する。
(2) 同8頁下から4行の「その周囲で」を「その周囲でグロー放電するか、または」と補正する。
(3) 同10頁4行の「冷却」を「加熱」と補正する。
(4) 同10頁5行の「電極も」を「電極は」と補正する。
(5) 同10頁10行の「気相で重合体」を「気相での重合体」と補正する。

以 上